ГОСТ 13938.12—78

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Издание официальное

БЗ 4—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.3:546.87.06:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

Методы определения висмута

ГОСТ 13938.12—78

Copper. Methods for determination of bismuth

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.79

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле от 0,00005 до 0,02 %) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,0003 до 0,005 %) методы определения висмута в меди всех марок в соответствии с ГОСТ 859.

Фотометрический метод основан на образовании йодистого комплекса висмута в сернокислом растворе. Висмут отделяют от мешающих элементов соосаждением с гидроксидом железа или экстракцией диэтилдитиокарбамата висмута хлороформом. Оптическую плотность раствора йодидного комплекса висмута измеряют при длинах волн 450—470 нм.

Атомно-абсорбционный метод основан на растворении пробы в азотной кислоте, отделении висмута на гидроксиде железа и последующем измерении поглощения висмута в солянокислом растворе при длине волны 223,1 нм в пламени ацетилен-воздух.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализов по ГОСТ 13938.1.

Разд. 1. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Центрифуга.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота хлорная.

Кислота серная по ГОСТ 4204, 5 моль/дм^3 раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1 и 0,2 моль/дм^3 раствор.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Железо треххлористое 6-водное по ГОСТ 4147, 1 %-ный раствор в 0,2 моль/дм^3 растворе соляной кислоты.

1 см^3 раствора содержит 2 мг железа.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, 8 %-ный раствор.

Хлороформ по ГОСТ 20015.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, 20 %-ный раствор.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

© Издательство стандартов, 1978
© ИПК Издательство стандартов, 2000
Переиздание с Изменениями

Кислота винная по ГОСТ 5817, 20 %-ный раствор.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456, 10 %-ный раствор.

Калий цианистый, 10 %-ный раствор.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, двуводная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 5 %-ный раствор.

Натрий диэтилдитиокарбамат (Na-ДДТК) по ГОСТ 8864 раствор: 2 г Na-ДДТК растворяют в 100 см³ воды, в которой был предварительно растворен 1 г кислого углекислого натрия. Раствор фильтруют.

Тимолфталеин, 0,4 %-ный раствор в этиловом спирте.

Натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201.

Промывной раствор: к 30 см³ раствора ди-Na-ЭДТА приливают 1000 см³ воды, 10 см³ раствора цианистого калия и 1 см³ раствора тимолфталеина. По каплям приливают раствор хлористого аммония до исчезновения синей окраски.

Натрия гипофосфит по ГОСТ 200, 30 %-ный раствор.

Спирт этиловый 96 %-ный по ГОСТ 18300.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, раствор: 200 г йодистого калия растворяют в 300 см³ воды, прибавляют 30 см³ раствора гипофосфита натрия и доливают водой до 1000 см³.

Висмут металлический по ГОСТ 10928.

Стандартные растворы висмута:

Раствор А: 0,100 г висмута растворяют в 5 см³ азотной кислоты. Окислы азота удаляют нагреванием. Раствор охлаждают и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 65 см³ азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг висмута.

Раствор Б: 50 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 5 см³ азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают; хранят не более 5 ч.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг висмута.

Бумага индикаторная универсальная.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор 1:1.

Кислота аскорбиновая, раствор 50 г/дм³ свежеприготовленный.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску меди (табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 5—10 см³ азотной кислоты и 20—40 см³ соляной кислоты под часовым стеклом.

Таблица 1

Массовая доля висмута, %	Масса навески, г
От 0,00005 до 0,0003 включ.	10
Св. 0,0003 » 0,001 »	5,0
» 0,001 » 0,005 »	3,0—1,0
» 0,005 » 0,01 »	0,5

Раствор выпаривают примерно до 5 см³, прибавляют 100 см³ воды и 5 см³ раствора железа. Раствор нагревают до 50—60 °С и прибавляют раствор аммиака, разбавленный 1:1, в таком количестве, чтобы вся медь перешла в аммиачный комплекс, и в избыток его 10 см³.

Содержимое стакана нагревают до 70—80 °С и оставляют на 20—30 мин. Осадок гидроокисей фильтруют на фильтр средней плотности и промывают на фильтре 3—4 раза горячей водой.

Осадок с фильтра смывают струей горячей воды в стакан, в котором проводили осаждение, и прибавляют 5 см³ соляной кислоты (1:1), фильтр промывают горячей водой до полного удаления железа.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.1а. Раствор выпаривают до объема 2 см³ и добавляют 10 см³ воды, 5 см³ раствора винной кислоты, 3 см³ раствора трилона Б и 0,1 см³ раствора тимолфталеина. По каплям прибавляют раствор

гидроокиси натрия до изменения окраски от оранжевой до синей. К раствору прибавляют 1 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и 3 см³ раствора цианистого калия и после перемешивания — 3 см³ раствора хлористого аммония до pH 9—10. При другом значении pH добавляют раствор гидроокиси натрия или раствор хлористого аммония. Раствор переносят в делительную воронку, приливают 50 см³ воды и 1 см³ раствора трилона Б. Затем добавляют 10 см³ хлороформа и встряхивают в течение 2 мин. Органическую фазу помещают во вторую делительную воронку. Водную фазу экстрагируют дважды: сначала 10 см³, а затем 5 см³ хлороформа, встряхивая каждый раз в течение 2 мин, добавляя перед каждой экстракцией по 1 см³ раствора Na-ДДТК. Органические фазы объединяют и промывают в течение 5 мин 15 см³ промывного раствора, к которому добавляют одну каплю раствора Na-ДДТК.

Из промытой органической фазы висмут реэкстрагируют дважды, добавляя каждый раз по 10 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и встряхивая в течение 2 мин. Объединенные солянокислые реэкстракты помещают в стакан и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5 см³ азотной кислоты и 2 см³ хлорной кислоты и затем выпаривают досуха.

Если остаток окрашен, повторяют обработку его азотной и хлорной кислотами. Обесцвеченный остаток растворяют при нагревании в 2 см³ раствора серной кислоты. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 10 см³, прибавляют воду до 6—7 см³ и 1 см³ раствора гипофосфата натрия. Через 10 мин прибавляют 1 см³ раствора йодистого калия, раствор доливают до метки водой и перемешивают.

Если раствор непрозрачный, то помещают содержимое мерной колбы в пробирку для центрифуги и центрифугируют в течение 5 с или отфильтровывают. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волн 450—470 нм. Раствором сравнения служит вода.

Параллельно проводят контрольные опыты со всеми применяемыми реактивами и растворами, но без добавления меди.

Среднюю величину оптической плотности растворов контрольных опытов вычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора.

3.1б. К раствору приливают воду до объема 50 см³. Осаждение гидроокисей водным аммиаком повторяют, как указано в п. 3.1. Полученный раствор выпаривают до 3—5 см³, помещают в стакан вместимостью 100 см³ и выпаривают почти досуха. К остатку добавляют 1 см³ азотной кислоты, нагревают до появления окислов азота, охлаждают, добавляют 3 см³ хлорной кислоты и выпаривают до паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют 2 см³ бромистоводородной кислоты и выпаривают до влажного остатка.

К остатку прибавляют 2 см³ раствора серной кислоты, 1 см³ раствора гипофосфита натрия и 1 см³ воды и нагревают до растворения. Раствор выдерживают при температуре 70—80 °С в течение 10 мин. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 10 см³, прибавляют 1 см³ раствора йодистого калия, доливают водой до метки и перемешивают. Далее поступают, как указано в п. 3.1а.

3.1а, 3.1б. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

3.1в. Определение висмута допускается проводить: фильтрат, полученный по п. 3.1, нагревают до 40—50 °С и добавляют в него по каплям раствор двухлористого олова до потемнения раствора и еще 1 см³. Добавляют немного фильтробумажной массы, нагревают до кипения и оставляют на 10—15 мин при температуре 70—80 °С до коагуляции осадка. Затем осадок фильтруют на плотный фильтр, в конус которого вложена фильтробумажная масса, и промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают.

К фильтрату приливают 4 см³ раствора винной кислоты, 5 см³ раствора йодистого калия и 1,0—1,5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают, помещают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют водой до метки и снова перемешивают. Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 434—450 нм в кювете с толщиной слоя 30 или 50 мм. Раствором сравнения служит вода. Массу висмута определяют по градуировочному графику.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.2. Для построения градуировочного графика в шесть из семи стаканов вместимостью по 250 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ раствора Б. Во все стаканы прибавляют по 5 см³ раствора соляной кислоты (1:1), 5 см³ раствора хлорного железа и доливают водой до 50—60 см³. Затем добавляют водный аммиак до получения pH 7,5—8,5 и 2 см³ в избытке. Раствор нагревают до температуры 70—80 °С и далее поступают, как указано в п. 3.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям висмута строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю висмута (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m — масса меди, г;

m_1 — масса висмута, найденная по градуировочному графику, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и двух анализов не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля висмута, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %, результатов	
	параллельных определений	анализов
От 0,00005 до 0,00010 включ.	0,00002	0,00002
Св. 0,0001 » 0,0003 »	0,0001	0,0002
» 0,0003 » 0,0010 »	0,0002	0,0003
» 0,0010 » 0,0030 »	0,0004	0,0006
» 0,0030 » 0,0050 »	0,0006	0,0009
» 0,005 » 0,020 »	0,002	0,005

(Измененная редакция, Изм. № 3).

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

5.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный любого типа.

Корректор фона.

Источник излучения на висмут.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Компрессор воздушный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор 1 моль/дм^3 и 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и раствор 1:99.

Железо по ГОСТ 9849, раствор 15 г/дм^3 в растворе азотной кислоты 0,1 моль/дм^3.

Медь по ГОСТ 859.

Висмут по ГОСТ 10928.

Стандартные растворы висмута по разд. 2.

5.2. Проведение анализа

5.2.1. Навеску меди массой 5,0 г помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют в 20—25 см^3 раствора азотной кислоты, разбавленной 1:1. Нагревают до удаления оксидов азота. Затем приливают 250 см^3 воды, 5 см^3 раствора железа и нагревают до температуры 60—70 °С. Добавляют аммиак в таком количестве, чтобы вся медь перешла в аммиачный комплекс, и еще 5 см^3. Выдерживают при температуре 70 °С до коагуляции осадка. После этого фильтруют раствор через фильтр средней плотности и промывают осадок 2—4 раза горячим раствором аммиака. Осадок на фильтре растворяют в 10 см^3 горячего раствора соляной кислоты, промывают 2—3 раза горячей водой. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

При необходимости фильтрат не разбавляют до объема 25 см³, а выпаривают до 6—8 см³ и анализируют.

Измеряют оптическую плотность раствора в пламени ацетилен-воздух при длине волны 223,1 нм одновременно с раствором контрольного опыта и растворами для построения градуировочного графика.

Допускается определение в анализируемом растворе сурьмы (от 0,0005 до 0,02 %), олова (от 0,01 до 0,06 %) и свинца (от 0,0005 до 0,005 %).

5.2.2. Для построения градуировочного графика в семь стаканов вместимостью 400 см³ помещают по 5,0 г меди и поступают, как описано в п. 3.2. Затем в шесть из семи стаканов помещают 1,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25 см³ стандартного раствора Б и продолжают анализ, как описано в п. 3.2.

По полученным данным строят градуировочный график.

5.3. Обработка результатов

5.3.1. Массовую долю висмута (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса висмута, найденная по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, см³;

m — масса навески меди, г.

5.3.2. Расхождение результатов двух параллельных определений и двух анализов не должно превышать значений, приведенных в табл. 2.

5.3.3. При разногласиях в оценке массовой доли висмута применяют фотометрический метод.

Разд. 5. **(Введен дополнительно, Изм. № 3).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Г.П. Гиганов, Е.М. Федяева, А.А. Бляхман, Е.Д. Шувалова, А.Н. Савельева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 24.01.78 № 155**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13938.12—68**

4. **Стандарт соответствует стандарту ИСО 5959—84**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 200—76	2	ГОСТ 4461—77	2; 5.1
ГОСТ 859—78	Вводная часть; 5.1	ГОСТ 5456—79	2
ГОСТ 2062—77	2	ГОСТ 5457—75	5.1
ГОСТ 3118—77	2; 5.1	ГОСТ 5817—77	2
ГОСТ 3760—79	2; 5.1	ГОСТ 8864—71	2
ГОСТ 3773—72	2	ГОСТ 9849—86	5.1
ГОСТ 4147—74	2	ГОСТ 10652—73	2
ГОСТ 4201—79	2	ГОСТ 10928—90	2; 5.1
ГОСТ 4204—77	2	ГОСТ 13938.1 ·78	1
ГОСТ 4208—72	2	ГОСТ 18300—87	2
ГОСТ 4232—74	2	ГОСТ 20015—88	2
ГОСТ 4328—77	2		

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (ноябрь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в мае 1982 г., июне 1985 г., апреле 1988 г. (ИУС 8—82, 8—85, 7—88)**

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 02.12.99. Подписано в печать 28.12.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 147 экз. С4137. Зак. 1068.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru